

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-301981

(43)Date of publication of application : 25.11.1997

(51)Int.Cl.

C07F 1/02
C07C309/66

(21)Application number : 08-111654

(71)Applicant : INST OF ORG CHEM OF NATL
AKAD OF SCI UKRAINA

(22)Date of filing : 02.05.1996

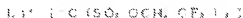
(72)Inventor : JULIJ LUBOVICH YAGUPOLSKI
TATYANA IVANOVNA SABINA
NATALIA BURADOREENOVNA
KIRIJII

(54) METHANETRISULFONIC ACID DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new derivative which is a specific methanetrissulfonic acid derivative, soluble in an organic solvent such as an ether, acetone, etc., high in electroconductivity stable for many hours, useful as an electrolyte for a lithium electric source for a lithium dry battery, a lithium storage battery, etc.

SOLUTION: This new compound lithium tris(trifluoroethoxysulfonyl)metanide is shown by formula I and a new compound tris(trifluoroethoxysulfonyl)methane as its raw material is shown by formula II. The lithium compound of formula I is soluble in an organic solvent such as an ether and acetone, shows electroconductivity stable for many hours and is useful as an electrolyte for a lithium electric source for a lithium dry battery, a lithium storage battery, etc. Tris(trifluoroethoxysulfonyl)methane is reacted with trimethylsilyltrifluoroethanol to give the compound of formula II, which is then reacted with a lithium salt to give the compound of formula I.



(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 1/02			C 0 7 F 1/02	
C 0 7 C 309/66		7419-4H	C 0 7 C 309/66	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-111654	(71) 出願人	596061883 インスティテュート オブ オーガニック ケミストリ オブ ナショナル アカデ ミー オブ サイエンセズ, ウクライナ ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル マンスカヤ エステール, ドーム 5
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 5 月 2 日	(72) 発明者	ユーリー ルボビッチ ヤゴボルスキー ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル マンスカヤ エステール, ドーム 5
		(72) 発明者	タチャーナ イワノフナ サビナ ウクライナ国, 253660, キエフ-94, ムル マンスカヤ エステール, ドーム 5
		(74) 代理人	井理士 石田 敬 (外 3 名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタントリスルホン酸誘導体

(57) 【要約】

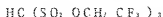
【課題】 有機溶剤中で導電性の高いリチウム化合物の提供。

【解決手段】 リチウム・トリス (トリフルオロエトキシスルホニル) メタニド: $\text{Li}^+ \text{ } ^- \text{C} (\text{SO}_2 \text{ OCH}_2 \text{ CF}_3)_3$ 、及びその原料であるトリス (トリフルオロエトキシスルホニル) メタン: $\text{HC} (\text{SO}_2 \text{ OCH}_2 \text{ CF}_3)_3$ 、並びにこれらの製造方法。

【効果】 上記のリチウム化合物は、エーテル、アセトン等の有機溶剤中に可溶性であり且つその中で高い導電性を有し、また長時間安定であり、種々のリチウム電源の電解質として有用である。

【特許請求の範囲】

1,1' [C(SO₂OCCH₂CF₃)₃]
 で表わされるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシ
 スルホニル)メタニド。
 ※



で表わされるトリス(トリフルオロエトキシスルホニ
 ル)メタン。

【請求項3】 トリス(トリフルオロエトキシスルホニ
 ル)メタンとリチウム塩とを反応せしめることを特徴と
 する、請求項1に記載の化合物の製造方法。

【請求項4】 トリス(トリフルオロエトキシスルホニ
 ル)メタンとトリメチルシリルトリフルオロエタノールとを反応
 せしめることを特徴とする、請求項2に記載の化合物の
 製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

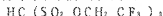
【発明の属する技術分野】本発明はメタントリスルホ
 ン酸誘導体に関し、さらに詳しくはリチウム・トリス(ト
 リフルオロエトキシスルホニル)メタニド、及びその合
 成出発物質であるトリス(トリフルオロエトキシスルホ
 ニル)メタンに関する。上記のリチウム化合物は、非水
 媒体中で導電性を有し、従って種々のリチウム電源、例
 えばリチウム乾電池、充電可能な蓄電器等において使用
 可能である。

【0002】

【従来の技術】導電性を有する有機又は無機のリチウム
 塩を種々のタイプのリチウム電池において使用すること
 はよく知られているが、本発明の化合物、その性質及び
 その製造方法は従来知られていない。本発明の塩化合物
 (I)に構造的に類似する化合物は、メタントリスルホ
 ン酸フルオロアンヒドライドの誘導体のリチウム塩であ
 るトリス(フルオロスルホニル)メタンLiC(SO₂F)₃であ
 り、この化合物は水溶液中で炭酸リチウムと
 トリス(フルオロスルホニル)メタンを反応せしめるこ
 とにより製造される(Yu. L. Yagupolskii, Zh. Org. K
 him. 1991, Vol. 61, No. 7, pp. 1512-1518)。この塩 ★



で表わされるリチウム・トリス(トリフルオロエトキシ
 スルホニル)メタニド(化合物(I))、及び次の式 ☆



で表わされるトリス(トリフルオロエトキシスルホニ
 ル)メタン(化合物(II))、並びにこれらの化合物の
 製造方法を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の化合物(I)は、例え
 ば、トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)メタン
 (化合物(I))とリチウム塩、例えば炭酸リチウムと
 を、有機溶剤、例えば無水エチルエーテル中で反応せし
 めることにより得られる。前記化合物(II)は、例え
 ば、トリス(トリフルオロスルホニル)メタンとトリメ

※ 【請求項1】 次の式(I)：



※ 【請求項2】 次の式(II)：



★の電気化学的性質は研究されておらず、そしてリチウム
 電源でのその使用は知られていない。

【0003】本発明の化合物(I)に構造的に類似する
 化合物はメタントリスルホン酸のメチルエステルHC
 (SO₂OCCH₃)₃であり、この化合物は銀塩AgC
 (SO₂OCCH₃)₃とCH₃Iとを満満するベンゼン
 中で反応させることにより得られた(E. Samen, Arkh.
 Khim., 1949, Vol. 1, pp. 231-233; C. A. 1950, Vol.
 44, 1400d)。

【0004】作用の点で本発明の式(I)の化合物に類
 似する化合物として、トリフルオロメタンスルホン酸リ
 チウムCF₃SO₃OLiと炭酸リチウムとの反応の副
 品に生成するトリフルオロメタンスルホン酸リチウムCF₃
 SO₃OLiを選択した。この化合物の分子電気伝導
 度はλ=1.7 S m cm⁻¹ mol⁻¹である。トリフルオロ
 メタンスルホン酸CF₃SO₃Hは、無水フッ化水素中で
 クロロスルホニルメタンC₂H₅SO₂Clを電気化学的
 にフッ素化することにより行われる(O. V. Volkov,
 Izv. Akad. Nauk SSSR, Khim., 1992, Vol. 88, No. 12, pp. 185
 2-1855)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、リチ
 ウム電源中で効果的な電解質成分として使用することが
 できる、有機溶剤中で高い電気伝導度を有する新規化合
 物を提供しようとするものである。本発明の第二の課題
 は、目的物質であるリチウム・トリス(トリフルオロエ
 トキシスルホニル)メタニド(I)を得るための適切な
 出発物質を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】従って本発明は、次の式
 (I)：



☆ (II)：



チルシリルトリフルオロエタノールとを、好ましくは9
 0～92℃に加熱しながら反応せしめることにより得ら
 れる。本発明の化合物(I)は、有機溶剤中で導電性が
 高いのみならず、有機溶剤によく溶解するので、リチウ
 ム電池など、種々の電気器機において効率的な電解質
 として使用することができる。

【0008】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に
 説明する。

実施例1. トリス(トリフルオロエトキシスルホニル)

4) メタン: $\text{HC}(\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (化合物 (II)) の製造

3 g (0.011 mol) のトリス (トリフルオロホルム) メタン及び 30 g (0.174 mol) のトリメチルシリルトリフルオロエタノールを 90°C ~ 92°C にて (浴中) で 6.5 時間沸騰させた。過剰のトリメチルシ

元素分析

計算値 (C, H, S, F, O) として: C=16.73; H=1.39

測定値: C=16.44; H=1.26

得られた化合物の構造を確認するため、NMR¹ H法及び NMR¹³ F法を用いた。NMR¹ Hスペクトルを、内部標準 HMD⁺ を用い CDCl₃ 中で Bruker W P-200 (200 MHz) 装置により記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: 6.07 wide s. (1H), 4.74 q (6H); J_{HF} 8.8 Hz.

NMR¹³ Fスペクトルは内部標準 CCl₄ Fを用いて CDCl₃ 溶液中で Gemini 200 (188.143 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: -7.6, 7.2 t.

得られた化合物は無色の結晶性粉末であり、有機溶媒に※

元素分析

計算値 (C, H, S, F, O, Li) として: C=16.53; H=1.18

; F=33.66

; C=16.04; H=1.12

; F=33.14

測定値

得られた化合物の構造を確認するため、NMR¹ H法及び NMR¹³ F法を用いた。NMR¹ Hスペクトルは、内部標準 HMD⁺ を用いて (CD₃)₂CO 溶液中で Bruker W P-200 (200 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

【0012】

δ , ppm: 4.57 q; J_{HF} 8.6 Hz.

NMR¹³ Fスペクトルは、内部標準 CCl₄ Fを用いて (CD₃)₂CO 溶液中で Gemini 200 (188.143 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

δ , ppm: -7.3, 3.7 t.

NMR¹³ Cスペクトルは内部標準 TMSを用いて (CD₃)₂CO 溶液中で Gemini 200 (50.29 MHz) 装置を用いて記録した。次の結果が得られた。

【0013】 δ , ppm: 65.50 q; J_{CF} 37.4 Hz (CH₂), 83.39 s (C), 124.09 q; J_{CF} 27.7 Hz (CF₃)。

サンプル中の主化合物の含量 9.9% (液体クロマトグラフィー: 溶剤 水/メタノール 1:1)。

カチオンの含量% (原子吸収): Na=0.02; K=0.001; C=0.0095; Fe=0.0022。水含量 (フィッシュー法により測定) 20.0 ppm。

得られた化合物は無色の結晶性粉末であり、エーテル

* リトリルトリフルオロエタノールを 15 mmHg の真空中で除去し、残渣を 0.1 mmHg の真空中に 1 時間保持し、そして 0.01 mmHg の真空中、浴温 85 ~ 90°C において昇華させて 2.86 g (50%) の純化化合物を得た。

【0009】

10 ※ 可溶性であった。融点 72°C。

【0010】 実施例 2。リチウム・トリス (トリフルオロエトキシシルホニル) メタニド: $\text{Li}^+ (\text{C}(\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_2)_3^-$ (化合物 (I)) の製造

1.89 g (0.0037 mol) のトリス (トリフルオロエトキシシルホニル) メタン及び 0.3 g (0.0040 mol) の炭酸リチウムの混合物を、15 ml の無水エーテル中で 0.5 時間攪拌した。濾過の後、溶剤を 15 mmHg の真空中で蒸発せしめ、そして残渣をベンゼンで処理して 1.93 g (100%) の化合物 (I) を得た。

【0011】

類、アセトン、アセトニトリル等の有機溶媒に可溶性であり、炭化水素溶剤に不溶性である。

【0014】 実施例 3。リチウム・トリス (トリフルオロエトキシシルホニル) メタニド (化合物 (I)) の電気伝導度の測定

化合物 (I) の導電効果の評価は有機溶媒中で電流を伝達するその能力により与えられた。電気伝導度の測定を、サウンドゼネレーター RCLP 5030 からの 1 kV の電流を電源とする Colraushブリッジを用い、O. K. Kudrya, Ukr. Khim. Zhurn. 1964, vol. 10, No. 4, pp. 347-353 に記載の方法により行った。ユニットの補正は、所定濃度の KCl 水溶液に基いて、標準的方法 (J.E. Lind, J. Am. Chem. Soc. 1959, Vol. 81, No. 7, pp. 1557-1559) により行った。

【0015】 溶液をユニットに入れ、電気伝導度を測定し、そして式によりユニット定数を計算した。ユニット中の電気伝導度は、それぞれが 3 cm² の面積を有する近接して置かれた平らな (smooth)白金電極により測定した。物質の溶液 2.5 ml (0.5 mol) をユニットに入れた。ユニットを測定用 Colraushブリッジに接続し、そして液体の抵抗を異なる濃度 (25°C ~ 60°C) にて測定した。得られたデータは、次の式により、炭酸化合物の電気伝導度の計算を可能にした。

【0016】

【数1】

$$H = \frac{C_{unit}}{R}$$

(H:比電気伝導度; Cunit:ユニット定数; R:測定された抵抗値)

【0017】

【数2】

$$\lambda = \frac{1000(H-H_{solv})}{C}$$

*【0018】(λ:モル電気伝導度; H_{solv}:溶剤の比電気伝導度; C:溶液濃度)

比較標準として、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (Ü. V. Volkovら, Elektrokhimie, 1992, Vol. 28, No. 12, pp. 1852-1855) を用いた。リチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホン)メタニドの、上記のようにして測定したモル電気伝導度を次の表に示す。

【0019】

【表1】

*10

No	物質	溶媒	T℃	λ ₂₅ cm ² mol ⁻¹
1.	リチウム・トリス(トリフルオロエトキシスルホン)メタニド	ジエトキシエタン/プロピレンカーボネート 2:1	25	2.96
			35	3.32
			50	3.86
			60	4.23
2.	トリフルオロメタンスルホン酸リチウム	プロピレンカーボネート	25	1.7

【0020】得られたデータが示すところによれば、※で種々のタイプのリチウム電源の電解質成分として使用本発明の化合物は有機溶媒中で十分に高い電気伝導度を 20 することができる。示し、これはこれらの化合物の構造のためであり、そして※

フロントページの続き

(72)発明者 ナタリヤ プラドレーノブナ キリジイ
ウクライナ国、253660、キエフ-94、ムル
マンスカヤ エステーエル、ドーム 5